

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| (19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)            | (19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)   |
| (12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)            | (12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)                                       |
| (11) 【公開番号】 特開平 5 - 7 6 7 6 2     | (11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 76762 |
| (43) 【公開日】 平成 5 年 (1993) 3 月 30 日 | (43) [Publication Date of Unexamined Application] 1993 (1993) March 30 days                           |
| (54) 【発明の名称】 窒素酸化物接触還元用触媒         | (54) [Title of Invention] CATALYST FOR NITROGEN OXIDE CATALYTIC REDUCTION                             |
| (51) 【国際特許分類第 5 版】                | (51) [International Patent Classification 5th Edition]  |
| B01J 23/84                        | A 8017-4G   |
| B01D 53/36                        | 102 B 9042-4D   |
| B01J 23/34                        | A 8017-4G   |
| 23/76                             | A 8017-4G   |
| 23/78                             | A 8017-4G   |
| 23/80                             | A 8017-4G   |
| 23/85                             | A 8017-4G   |
| 23/89                             | A 8017-4G   |
| 29/04                             | A 6750-4G   |
| 29/18                             | A 6750-4G   |
| 29/28                             | A 6750-4G   |
| B01J 23/84                        | A 8017-4G   |
| B01D 53/36                        | 102 B 9042-4D   |
| B01J 23/34                        | A 8017-4G   |
| 23/76                             | A 8017-4G   |
| 23/78                             | A 8017-4G   |
| 23/80                             | A 8017-4G   |
| 23/85                             | A 8017-4G   |
| 23/89                             | A 8017-4G   |
| 29/04                             | A 6750-4G   |
| 29/18                             | A 6750-4G   |
| 29/28                             | A 6750-4G   |
| 【審査請求】 未請求                        | [Request for Examination] Examination not requested   |
| 【請求項の数】 1                         | [Number of Claims] 1  |
| 【全頁数】 12                          | [Number of Pages in Document] 12  |
| (21) 【出願番号】 特願平 3 - 3 1 5 5 8 9   | (21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 3 - 315589                                     |
| (22) 【出願日】 平成 3 年 (1991) 9 月 21 日 | (22) [Application Date] 1991 (1991) September 21 day  |
| (71) 【出願人】                        | (71) [Applicant]  |
| 【識別番号】 0 0 0 1 7 4 5 4 1          | [Applicant Code] 000174541  |
| 【氏名又は名称】 堺化学工業株式会社                | [Name] SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. (DB 69-056-5684)  |

【住所又は居所】大阪府堺市戎之町西 1 丁 1 番 2 3 号

(72) 【発明者】

【氏名】仲辻 忠夫

【住所又は居所】大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学  
工業株式会社中央研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】奥野 雅雄

【住所又は居所】大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学  
工業株式会社中央研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】吉本 雅文

【住所又は居所】大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学  
(57) 【要約】【構成】下記 (1) 式で表されるペロブスカイト型複合  
酸化物が固体酸担体に担持されてなる。

(式中、AはLaまたはCe、BはBa、Sr、Ca、  
Mg、Pb、ZnまたはAg、CはMn又はCo、Cは  
Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、  
Nb、Pd、Rh、RuまたはPtであり、また0≤X  
≤1、0≤Y≤1である。)

【効果】工場、自動車などから排出される排ガスの中に  
含まれる有害な窒素酸化物、COおよび炭化水素を広い  
A/Fの範囲において効率良く浄化することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】下記 (1) 式で表されるペロブスカイト型  
複合酸化物が固体酸担体に担持されてなることを特徴と  
する排ガス中の窒素酸化物、炭化水素化合物及び一酸化  
炭素を同時に除去するための触媒。



(式中、AはLaまたはCe、BはBa、Sr、Ca、

[Address] Osaka Prefecture Sakai City Ebisunochi Nishi 1-1-23

(72) 【Inventor】

[Name] Relations Tsuji Tadao

[Address] Inside of Osaka Prefecture Sakai City Ebisujima-cho 5  
even number 1 Sakai Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-056-  
5684) Central Research Laboratory

(72) 【Inventor】

[Name] Okuno Masao

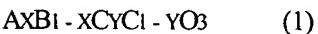
[Address] Inside of Osaka Prefecture Sakai City Ebisujima-cho 5  
even number 1 Sakai Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-056-  
5684) Central Research Laboratory

(72) 【Inventor】

[Name] Yoshimoto Masafumi

(57) 【Abstract】

[Constitution] Perovskite type compound oxide which is displayed with below-mentioned Formula (1) being borne in solid acid support, it becomes.



(Inside of Formula, As for A as for La or Ce and B as for the Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, Zn or the Ag and C as for Mn or Co and C it is a Fe, a Ni, a Cr, a Cu, a V, a Mo, a W, a Ti, a Zr, a Nb, a Pd, a Rh, a Ru or a Pt, in addition is a 0 X 1 and a 0 Y 1. )

[Effect(s)] It can purify to be efficient damaging nitrogen oxide, CO and hydrocarbon which are included in exhaust gas which is discharged from factory and the automobile etc in range of wide A/F.

## [Claim(s)]

[Claim 1] Perovskite type compound oxide which is displayed with below-mentioned Formula (1) being borne in solid acid support, nitrogen oxide in exhaust gas which designates that it becomes as feature, catalyst in order to remove hydrocarbon compound and the carbon monoxide simultaneously.



(In Formula, as for A as for La or Ce and the B as for Ba, Sr, Ca,

Mg、Pb、Zn又はAg、CはMn又はCo、CはFe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtであり、また $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ である。)

### 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は窒素酸化物接触還元用触媒に係わり、詳しくは工場、自動車などから排出される排ガスの中に含まれる有害な窒素酸化物、炭化水素及び一酸化炭素を同時に除去する際に使用する三元触媒に関する。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】排ガス中の $\text{NO}_x$ 、HC及びCOなどの有害成分を同時に除去する反応は $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ に還元する反応とHC及びCOを二酸化炭素と水に酸化する反応が同時に進行する反応であるため、排ガス中に含まれる酸素、 $\text{NO}_x$ などの酸化性成分とHC、COなどの還元性成分の量比が極めて重要となるので、理論空燃比に近い条件で排ガス処理が行われている。しかし、理論空燃比での運転は燃費の悪化の一因となり、ウインドーの広い触媒の開発が望まれてきた。従来三元触媒成分として、白金-ロジウム、パラジウム-ロジウム、白金-パラジウム-ロジウム触媒が高い活性を示し、アルミナに白金-ロジウムを担持した触媒が実用化されている。また、これらの貴金属触媒は高価であるためこれに代わる触媒としてペロブスカイト型複合酸化物あるいはこれらにパラジウムを含有させる触媒などが提案してきた。しかし、これらの触媒のいづれもが理論空燃比あるいはその近辺比でのみ高い活性を示した。(ウインドウの幅が狭い)そのため燃費を犠牲にすることなく幅の広いウインドウを有する触媒の開発が望まれてきた。本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、幅の広いウインドウを有する三元触媒、言い換えれば理論空燃比からのずれが大きい排ガス条件下においても有効に機能する三元触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明に係る炭化水素及び/又は含酸素化合物を還元剤として使用する窒素酸化物接触還元用触媒は、下記(2)式で表されるペロブスカイト型複合酸化物が、ゼオライト、結晶性硅酸燐酸アルミニウム(SAPO)、結晶性燐酸アルミニウム(A

Mg、Pb、Zn又はAg、CはMn又はCo、CはFe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPt、in addition is a Rh, a Ru or a Pt, in addition is a 0 X 1 and a 0 Y

1.)

### 【Description of the Invention】

【Field of Industrial Application】 This invention relates to catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction, details when removing the damaging nitrogen oxide, hydrocarbon and carbon monoxide which are included in exhaust gas which is discharged from factory and automobile etc simultaneously, regard three-way catalyst which is used.

【Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention】  $\text{NO}_x$  in exhaust gas, Because as for reaction which removes HC and CO or other detrimental components simultaneously because reaction and HC and CO which reduce  $\text{NO}_x$  in  $\text{N}_2$  it is a reaction which reaction which oxidation is done simultaneously is advanced in carbon dioxide and the water, weight ratio of oxygen,  $\text{NO}_x$  or other oxidative component and HC and the CO or other reductivity component which are included in exhaust gas quite becomes important, the exhaust gas treatment is done with condition which is close to theoretical air-fuel ratio. But, driving with theoretical air-fuel ratio became cause of deterioration of the fuel cost, development of catalyst where window is wide was desired. Until recently, platinum-rhodium and palladium-rhodium, activity where the platinum-palladium-rhodium catalyst is high is shown as three-element catalyst component, catalyst which bears the platinum-rhodium in alumina is utilized. In addition, as for these noble metal catalyst because it is a expensive, perovskite type compound oxide or the catalyst etc which contains palladium in these was proposed as the catalyst which is substituted to this. But, in each case of these catalyst theoretical air-fuel ratio or that closely with only edge ratio showed high activity. (width of window is narrow.) Because of that development of catalyst which possesses window where width is wide without designating fuel cost as sacrifice was desired. As for this invention, considering to situation above, being something which you can do, as for purpose, three-element catalyst and paraphrase which possess window where width is wide it is to offer three-element catalyst which functions effectively in under exhaust gas condition where gap from the theoretical air-fuel ratio is large.

【Means to Solve the Problems】 Catalyst for nitrogen oxide catalytic reduction which uses hydrocarbon and/or oxygen containing compound which relates to this invention as reducing agent becomes perovskite type compound oxide which is displayed with the below-mentioned Formula (2), being borne

LPO)、結晶性磷酸アルミニウム(MAPO)、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ等の固体酸担体に担持されてなる。



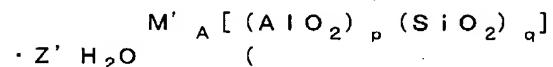
(式中、AはLa又はCe、BはBa、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn又はAg、CはMn又はCo、CはFe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、RuまたはPtであり、また $0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ である。) 本発明における固体酸担体とは、使用される温度領域において固体酸性を示す担体をいう。固体酸性の確認は、アンモニアを用いた昇温脱離法、あるいはアンモニア又はピリジンを用いたin situ FTIR法によりなされる。固体酸担体としては、次に示すゼオライト系固体酸担体や酸化物系固体酸担体などがある。

(i) ゼオライト系固体酸担体は、Na—モルデナイト、Na—ZSM-5、Na—USY (USY: ウルトラステイブルY型ゼオライト) 等の耐熱性に優れるゼオライトを硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩の水溶液又は硫酸等の酸で処理して、ゼオライト中のアルカリ金属の一部又は全部をアンモニウムイオン( $NH_4^+$ )又は水素イオン( $H^+$ )にイオン交換することにより得られる。 $NH_4^+$ でイオン交換する方法による場合は、最後に焼成処理を必要とする。ゼオライト系固体酸担体としては、例えば下記(3)式で表されるモルデナイト型ゼオライトを酸処理して得られる酸型モルデナイトであって、 $SiO_2/Al_2O_3$ のモル比が13~20であり、且つ、 $SiO_2/Al_2O_3$ のモル比が25~200である酸型モルデナイトや、下記(4)式で表されるゼオライト中のイオンMの一部又は全部を $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 又は $Sn^{4+}$ でイオン交換して得られるゼオライトが挙げられる。



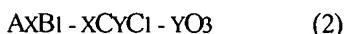
(3)

(ただし、式中、Mはアルカリ金属イオン、rはゼオライトの合成条件により変動する値である。)



4)

in zeolite, crystallinity silicic acid phosphoric acid aluminum (SAP O), crystallinity phosphoric acid aluminum (ALPO), the crystallinity phosphoric acid metal aluminum (MAPO), alumina, titania, zirconia and silica-alumina or other solid acid support.



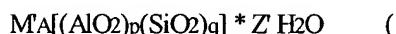
Solid acid support in (In Formula, as for A as for La or Ce and B as for the Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, Zn or the Ag and C as for Mn or Co and C is a Fe, a Ni, a Cr, a Cu, a V, a Mo, a W, a Ti, a Zr, a Nb, a Pd, a Rh, a Ru or a Pt, in addition is a 0 X 1 and a 0 Y 1.) this invention is support which shows solid acidity in the temperature region which is used. You can depend on in-situ FTIR method which uses method of liberating with rising temperature or ammonia or pyridine which use ammonia verification of solid acidity. As solid acid support, there is a zeolite type solid acid support and a oxide solid acid support etc which are shown next.

(I) Zeolite type solid acid support treating zeolite which is super or in Na - mordenite (DANA 77.1.6.1), Na - ZSM-5 and Na - USY ( USY : ultra stable Y type zeolite ) or other heat resistance with aqueous solution or sulfuric acid or other acid of ammonium sulfate or other ammonium salt, is acquired one part or all of alkali metal in zeolite by ion exchange doing in the ammonium ion ( $NH_4^+$ ) or hydrogen ion ( $H^+$ ). With  $NH_4^+$  when due to method which ion exchange is done, the sintering is needed lastly. As zeolite type solid acid support, being a acid form mordenite (DANA 77.1.6.1) which mordenite type zeolite which is displayed with the for example below-mentioned Formula (3) acid treatment doing is acquired, mole ratio of  $SiO_2/Al_2O_3$  is 13 to 20, ion exchange doing one part or all of ion M in the zeolite which is displayed with acid form mordenite (DANA 77.1.6.1) and below-mentioned Formula (4) where mole ratio of  $SiO_2/Al_2O_3$  is 25 to 200 with the  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ , or  $Sn^{4+}$  you can list zeolite which is acquired.



(3)

(However, in Formula, as for M as for alkali metal ion and r is a value which fluctuates with synthesis condition of zeolite.)



4)

(ただし、式中、イオンM'はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は水素イオン、 $nA = p$  ( $n$ は、イオンM'の価数である)、 $q/p \geq 5$ である。)

(i i) 酸化物系固体酸担体としては、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $TiO_2/SO_4^{2-}$ 、 $ZrO_2$ 、 $ZrO_2/SO_4^{2-}$ 等の単一金属酸化物や、 $SiO_2/Al_2O_3$ 、 $TiO_2/Al_2O_3$ 、 $TiO_2/ZrO_2$ 等の複合酸化物等が挙げられる。これらの中では、耐熱性の点で、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2/Al_2O_3$ が好みしい。

(i i i) 固体酸担体の他の例としては、ゼオライト類似の多孔構造又は層状構造を有する一種の結晶性燐酸アルミニウム(AlPO)や、その近縁物質である結晶性珪酸燐酸アルミニウム(SAPO)、AlPOの燐又は燐-アルミニウムの一部をチタン、鉄、マグネシウム、亜鉛、マンガン、コバルト等の金属で置換した結晶性燐酸金属アルミニウム(MAPO)などが挙げられる。AlPOタイプの燐酸塩は、上記の燐酸源及び金属源と、シリカ、シリカゾル、珪酸ソーダなどの中から選ばれた所望の組合せに、アミン、第四級アンモニウム等のいわゆるテンプレートを混合した原料から、ゼオライトを合成する場合と類似した条件下で水熱合成法により調整することが出来る。ゼオライトを合成する場合との主な相違点は、一般により高温(概ね150°C以上)でpH酸性領域で合成されることである。AlPOタイプの燐酸塩の組成は、一般に $Al_2O_3 \cdot (0.8 \sim 1.2) \cdot P_2O_5 \cdot nH_2O$ で表される。また、SAPO又はMAPOの場合においては、置換するシリカ及び金属の最大量は、アルミニウム及び燐の総量の約1/10程度であるが、本発明においては、必ずしもこの組成範囲に入っていないもの、すなわち非晶質を含んでいるものを使用してもよい。水熱合成法により得られるAlPOタイプの燐酸塩を担体として使用する場合は、一般に、水洗、乾燥した後、空気中で焼成して残存しているテンプレートを焼却除去したものが使用される。本発明に係る触媒は、例えば次に示す(1)、(2)又は(3)の方法により調整することができる。

(1) 固体酸担体を分散させたスラリー中に、La、Ce、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn、Ag、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtの硝酸塩等の水溶性塩や、これらのアルコキシドにアルコール溶液を投入し、これらを中和あるいは加水分解させる方法などによって、固体酸担体にこれらの複合金属種の水酸化物等のペロブスカイト化合物前駆体を担持させる。次いで、濾過、水洗、リパルブを繰り返し行った後、乾燥し、

(However, in Formula, ion M' alkali metal ion, alkaline earth metal ion or hydrogen ion and  $nA = p$  ( $n$  is valence number of ion M' ), is  $q/p \geq 5$ .)

(ii) As oxide solid acid support, you can list  $Al_2O_3$  ,  $TiO_2$  ,  $TiO_2/SO_4^{2-}$  ,  $ZrO_2$  , the  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  or other single metal oxide and  $SiO_2/Al_2O_3$  ,  $TiO_2/Al_2O_3$  and  $TiO_2/ZrO_2$  or other compound oxide etc. Among these, in point of heat resistance,  $Al_2O_3$  ,  $ZrO_2$  and the  $SiO_2/Al_2O_3$  are desirable.

(iii) As other example of solid acid support, titanium, iron, magnesium, the zinc, manganese and crystallinity phosphoric acid metal aluminum(MAPO) etc which is substituted with cobalt or other metal can list phosphorus of crystallinity silicic acid phosphoric acid aluminum(SAPO) and ALPO which are a crystallinity phosphoric acid aluminum(ALPO) and the close substance of one kind which possesses zeolite similar porous structure or layered structure or portion of phosphorus-aluminum. To desired combination which is chosen from in above-mentioned phosphoric acid source and metal source and silica, silica sol and sodium silicate or other, from the starting material which mixes amine and quaternary ammonium or other so-called template, can phosphate of ALPO type, adjust under condition which resembles case where zeolite is synthesized with hydrothermal synthesis method. Main difference when zeolite is synthesized is with high temperature (In general 150 °C or higher) to be synthesized with pH acidic domain by generally. composition of phosphate of ALPO type is displayed generally with the  $Al_2O_3 \cdot (0.8 \sim 1.2) \cdot P_2O_5 \cdot nH_2O$ . In addition, in case of SAPO or MAPO, maximum amount of the silica and metal which are substituted is approximately 1/10 extent of the total weight of aluminum and phosphorus, but regarding to this invention, those which have not always entered into this composition range. Namely it is possible to use those which include amorphous. When phosphate of ALPO type which is acquired by hydrothermal synthesis method you use, as the support generally, water wash, after drying, calcining in air, the incineration are done those which are used template which has remained. You can adjust catalyst which relates to this invention, with (1), (2) or method of (3) which for example next is shown.

(1) Disperses solid acid support to in slurry which, La, Ce, Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, Zn, Ag, Mn, Co, Fe, Ni, the Cr, Cu, V, Mo, W, Ti, the Zr, Nb, Pd, Rh, alcohol solution is thrown Ru or Pt to nitrate salt or other water soluble salt and these alkoxide, hydroxide or other perovskite compound precursor of these composite metalkinds is borne in solid acid support these neutralization or with method etc which hydrolysis is done. Next, after filtering, water wash and repulping repeatedly, it dries, calcines.

焼成する。

(2) 固体酸担体と、別途調整したペロブスカイト化合物とを、遊星ミルなどによって充分に湿式粉碎混合する。

(3) 固体酸担体の水溶性塩又は水酸化物等の前駆体と、La、Ce、Ba、Sr、Ca、Mg、Pb、Zn、Ag、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Cu、V、Mo、W、Ti、Zr、Nb、Pd、Rh、Ru又はPtの硝酸塩等の水溶性塩や、これらのアルコキシドのアルコール溶液とを均質に混合した溶液を、中和又は加水分解させる方法などによって沈殿物を生成させる。次いで、この沈殿物を濾過、水洗、リパルブを繰り返し行った後、乾燥し、焼成する。以上的方法において、ペロブスカイト化合物の生成温度は低い方が好ましい。その理由は、その生成温度が低いほど、大きな比表面積を有するペロブスカイト化合物が得られ、固体酸担体と、ペロブスカイト化合物を構成する元素との反応により固体酸担体の固体酸性が変質したり、ペロブスカイト化合物の生成量の低下により触媒の活性が低下したりすることを回避することができるからである。したがって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>などのようにペロブスカイト化合物を構成する元素との反応性が高い固体酸担体を用いる場合にあつては、固体酸担体を構成する元素とペロブスカイト化合物を構成する元素との均質性を高める(3)の方法は好ましくない。一般には、(1)の方法が好ましいが、(2)の方法によってもかなり高い活性を示す触媒を得ることができる。ペロブスカイト化合物の好適な担持量は、このペロブスカイト化合物と固体酸担体との総重量に対して、1.0～50重量%である。50重量%を越えると、增量に応じた添加効果が得られないばかりでなく酸素が共存する反応系においては酸素による炭化水素や一酸化炭素の浄化率が高くなるもののNO<sub>x</sub>の浄化率が大きく低下する。一方、1.0重量%未満ではNO、炭化水素、COのいずれの浄化率をも充分向上させることができない。本発明に係る触媒は、従来公知の成形方法によりハニカム状、球状等の種々の形状に成形することができる。この成形の際に、成形助剤、成形体補強体、無機繊維、有機バインダーなどを適宜配合してもよい。また、予め成形された基材上にウォッシュコート法などにより、被覆担持させることもできる。その他、従来公知の触媒調整法によることもできる。本発明に係る触媒が窒素酸化物、炭化水素及び一酸化炭素に対して浄化活性を示す最適な温度は、触媒種により異なるが、通常100～800°Cであり、この温度領域においては、空間速度(SV)500～100,000程度で排ガスを通過させることができが好ましい。なお、より好適な使用温度領域は200～800°Cである。また本発明に係る触媒が有効に機能する空燃比(A/F)は、14.0～60であり、好ましくは14.0～40、より好ましくは14.0～30である。

(2) Wet milling it mixes to satisfactory perovskite compound which was adjusted with the solid acid support, separately, with planetary mill etc.

(3) Water soluble salt or hydroxide or other precursor of solid acid support, La, Ce, Ba, Sr, Ca, precipitate is formed Mg, Pb, Zn, Ag, the Mn, Co, Fe, Ni, Cr, Cu, the V, Mo, W, Ti, Zr, Nb, the Pd, Rh, Ru or Pt nitrate salt or other water soluble salt and solution which mixes with alcohol solution of these alkoxide to uniform, neutralization or with method etc which hydrolysis is done. Next, it filters this precipitate, after repeatedly doing water wash and the repulping, it dries, calcines. Regarding to method above, as for formation temperature of perovskite compound low direction is desirable. As for reason, perovskite compound which possesses extent and big specific surface area where formation temperature is low to be acquired, solid acidity of the solid acid support property change does with reaction with solid acid support and element which forms perovskite compound, because fact that activity of catalyst decreases with decrease of produced amount of perovskite compound can be evaded. Therefore, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> or other way there being times when the solid acid support where reactivity of element which forms perovskite compound is high is used, method of (3) which raises uniformity of element which forms solid acid support and element which forms perovskite compound is not desirable. Generally, method of (1) it is desirable, but with method of the (2) catalyst which shows quite high activity can be acquired. preferred support amount of perovskite compound is 1.0 to 50 weight% vis-a-vis total weight of this perovskite compound and solid acid support. When it exceeds 50 weight%, cleaning ratio of hydrocarbon and carbon monoxide due to the oxygen regarding reaction system where oxygen coexists addition effect which responds to increased weight it is not acquired not only decreases cleaning ratio of NO<sub>x</sub> highly largely. On one hand, under 1.0 weight% each cleaning ratio of NO, hydrocarbon and the CO satisfactory it is not possible to improve. It can form catalyst which relates to this invention, in honeycomb and the spherical shape or other various shape with molding method of prior public knowledge. Case of this formation, it is possible to combine molding aid, the molded article reinforcement, inorganic fiber and organic binder etc appropriately. In addition, coating to bear, it is possible also on substrate which formed beforehand with wash coating method etc. In addition, it is possible also due to catalyst preparation method of prior public knowledge. catalyst which relates to this invention confronting nitrogen oxide, hydrocarbon and carbon monoxide, optimum temperature which shows purification activity differs depending upon catalyst type, but it is a 100 to 800°C usually, the flow exhaust gas it is desirable with space velocity(SV)500 to 100,000 extent regarding this

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

### (1) 触媒の調整

#### 実施例 1

$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ac} : \text{CH}_3\text{COOH}$ 、以下も同じ)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、各々 10.1. 0.5 g、28.60 g、74.08 g、135.83 g 秤量し、500 ml の水に溶かした。この溶液に、充分に攪拌しながら 121 g / l の  $\text{NaOH}$  水溶液を加えて、pH を 10 とした。中和反応終了後、18 時間攪拌を続け熟成を行った。その後、濾過、水洗、リパルプを、濾過水の導電率がリパルプ用水とほぼ同じになるまで繰り返した。得られた濾過ケーキを 120 °C で 18 時間乾燥し、次いで 700 °C で 3 時間焼成した。得られた焼成物の XRD を求めた結果、ペロブスカイト結晶相が生成していることが判った。また、この焼成物の BET 法による比表面積（以下の比表面積も同法による）は、23.7  $\text{m}^2/\text{g}$  であった ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ )。このようにして得たペロブスカイト化合物 30 g と、硫酸法酸化チタン工程により得たメタチタン酸 ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を 600 °C で 3 時間焼成して得た活性酸化チタン（比表面積：104.2  $\text{m}^2/\text{g}$ ）100 g との混合物に、水 100 g を加え、遊星ミルにて 30 分間粉碎混合し、更に水で粘度調整してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを 1.25 mm ピッチのコーニュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル (A-1) を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.116 g であった。

#### 実施例 2

$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を、各々 89.5 g、50.66 g 秤量し、次いで、実施例 1 と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物 ( $\text{LaMnO}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比

temperature region, to do. Furthermore, from preferred use temperature region is 200 to 800 °C. In addition air-fuel ratio (A/F) where catalyst which relates to this invention functions effectively is 14.0 to 60, is preferably 14.0 to 40 and more preferably 14.0 to 30.

[Working Example(s)] Below, this invention furthermore is explained in detail on basis of the Working Example, but this invention is not something which is limited in the below-mentioned Working Example, modifying appropriately in range which does not modify gist, it is something whose it is possible to execute.

### (1) Adjustment of catalyst

#### Working Example 1

$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Also or less of A c:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and is same), each 101.05g, 28.60g, 74.08g and the 135.83g measured weight it did  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , melted in water of the 500 ml. While to this solution, agitating to satisfactory, it designated pH as 10 including  $\text{NaOH}$  aqueous solution of 121 g/l. After neutralization reaction ending, it continued 18-hour churning and matured. Until after that, filtration, water wash and repulping, the electrical conductivity of filtered water almost becomes same as repulping service water, it repeated. 18-hour it dried filtercake which is acquired with the 120 °C, 3 hours calcined next with 700 °C. as for result of seeking XRD of calcined product which is acquired, it understood that perovskite crystal phase has formed. In addition, specific surface area (Also specific surface area below depends on same method.) due to BET method of this calcined product was the 23.7  $\text{m}^2/\text{g}$ , ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ). 3 hours calcining meta titanic acid ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) which is acquired perovskite compound 30g which it acquires in this way and with sulfuric acid method titanium dioxide step with 600 °C, activity titanium dioxide (specific surface area: 104.2  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 100g which it acquires 30 min powder fragment it mixed to blend, with planetary mill including water 100g, furthermore viscosity adjusting did with water and acquired slurry for wash coating. Applying this slurry to honeycomb of cordierite supplied of 1.25 mm pitch, bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-1). coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.116g.

#### Working Example 2

$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , each 89.5g, 50.66g measured weight it did, next, with the method which is similar to Working Example 1, it acquired perovskite compound ( $\text{LaMnO}_3$ ). specific surface area of this perovskite compound was

表面積は、 $29.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。このようにして得たペロブスカイト化合物 30 g と、住友化学社製の  $\gamma$ -アルミナ 100 g との混合物に、水 100 g 加えてスラリーを得、次いで実施例 1 と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25 mm ピッチのハニカム形状の試作サンプル (A-2) を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.094 g であった。

### 実施例 3

$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を、各々 71.60 g、13.69 g、50.66 g 秤量して混合し、次いで、800°C で 3 時間焼成したこと以外は実施例 1 と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物 ( $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $23.7 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。このようにして得たペロブスカイト化合物 30 g と、住友化学社製の  $\gamma$ -アルミナ 100 g との混合物に、水 100 g 加えてスラリーを得、次いで実施例 1 と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25 mm ピッチのハニカム形状の試作サンプル (A-3) を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.117 g であった。

### 実施例 4

$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、各々 88.07 g、59.19 g 秤量して混合し、次いで、800°C で 3 時間焼成したこと以外は実施例 1 と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物 ( $\text{LaCoO}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $17.47 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。このようにして得たペロブスカイト化合物 30 g と、日本化学社製の H 形モルデナイト (HM-23) 100 g との混合物に、水 100 g 加えてスラリーを得、次いで実施例 1 と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25 mm ピッチのハニカム形状の試作サンプル (A-4) を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.113 g であった。

### 実施例 5

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、各々 70.65 g、10.63 g、59.19 g 秤量し、次いで実施例 1 と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物 ( $\text{Co}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CeO}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $23.0 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。このようにして得たペロブスカイト化合物 30 g と、日本化学社製の H 形モルデナイト (商品名「HM-23」) 100 g との混

29.1 m<sup>2</sup>/g. Water 100g adding to blend of perovskite compound 30g and - alumina 100g of the Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) supplied which it acquires in this way, obtaining slurry, next applying to honeycomb which is similar to Working Example 1 and bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-2) of honeycomb shape of the 1.25 mm pitch. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.094g.

### Working Example 3

Each 71.60g, 13.69g and 50.66g measured weight doing  $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  and the  $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , it mixed, other than thing which next, 3 hours calcines with 800 °C with method which is similar to Working Example 1, it acquired perovskite compound ( $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$ ). specific surface area of this perovskite compound was  $23.7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Water 100g adding to blend of perovskite compound 30g and - alumina 100g of the Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) supplied which it acquires in this way, obtaining slurry, next applying to honeycomb which is similar to Working Example 1 and bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-3) of honeycomb shape of the 1.25 mm pitch. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.117g.

### Working Example 4

Each 88.07g, 59.19g measured weight doing  $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , it mixed, other than thing which next, at time of 3 calcines with the 800 °C with method which is similar to Working Example 1, it acquired the perovskite compound ( $\text{LaCoO}_3$ ). specific surface area of this perovskite compound was  $17.47 \text{ m}^2/\text{g}$ . Water 100g adding to blend of perovskite compound 30g and H-shape mordenite (DANA 77.1.6.1) (HM-23) 100g of the Japan chemistry supplied which it acquires in this way, obtaining slurry, next applying to honeycomb which is similar to Working Example 1 and bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-4) of honeycomb shape of the 1.25 mm pitch. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.113g.

### Working Example 5

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were done, each 70.65g, 10.63g and 59.19g measured weight, next with method which is similar to Working Example 1, the perovskite compound ( $\text{Co}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CeO}_3$ ) was acquired. specific surface area of this perovskite compound was  $23.0 \text{ m}^2/\text{g}$ . Water 100g adding to blend of perovskite compound 30g and H-shape mordenite (DANA 77.1.6.1) (tradename "HM-23") 100g of Japan chemistry supplied which it acquires in this

合物に、水 100 g 加えてスラリーを得、次いで実施例 1 と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1. 25 mm ピッチハニカム形状の試作サンプル (A-5) を得た。このときのスラリーの塗布量はハニカム 1 cc 当たり 0.130 g であった。

#### 実施例 6

$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiCl}_4$  水溶液 (Ti として 14.82 g / 100 ml 濃度の水溶液) を、各々 90.84 g、25.71 g and 339.0 ml 秤量し、次いで、実施例 1 と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物 ( $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、25.3  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。このようにして得たペロブスカイト化合物 10 g と、日本アロジル社製のシリカーアルミナ (商品名「COK-84」) 100 g との混合物に、水 100 g 加えてスラリーを得、次いで実施例 1 と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25 mm ピッチのハニカム形状の試作サンプル (A-6) を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.098 g であった。

#### 実施例 7

<ペロブスカイト化合物の調製> 白水化学工業社製  $\text{La}$  エトキシドのエタノール溶液 ( $\text{La}_2\text{O}_3$  として 73 g / 1 濃度の溶液)、同社製の  $\text{Ba}$  エトキシドのエタノール溶液 ( $\text{BaO}$  として 79 g / 1 濃度の溶液)、同社製  $\text{Ni}$  エトキシドのエタノール溶液 ( $\text{NiO}$  として 67 g / 1 濃度の溶液)、 $\text{Co}$  エトキシドのエタノール溶液 ( $\text{CoO}$  として 91 g / 1 濃度の溶液) を、各々 100.0 ml、21.74 ml、49.95 ml、9.22 ml 秤量して混合し、充分攪拌しながら 1 重量% のアンモニア水溶液を徐々に滴下し加水分解させた。次いで、これを均一混合しながら蒸発乾固させ、600°C で 3 時間焼成してペロブスカイト化合物 ( $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は 36.9  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。

<SAP O-34 の調製> 水 129.6 g に、攪拌しながら細かく碎いたアルミニウムイソプロポキシド 90.7 g を少量づつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この混合液に、85% 磷酸水溶液 51.3 g を滴下し、均一になるまで攪拌混合した後、さらに 50% シリカゲル 16.0 g 加え、充分に攪拌混合した。次いで、水酸化テトラエチルアンモニウム 81.6 g を加え、充分に攪拌混合した。この混合物を、オートクレーブに仕込み、200°C で 24 時間攪拌反応させた後、生成物を濾過分離し、さらに水洗、乾燥した後、500°C で 3 時間空気

way, obtaining slurry, next applying to honeycomb which is similar to Working Example 1 and bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-5) of 1.25 mm pitch honeycomb shape. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.130g.

#### Working Example 6

$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiCl}_4$  aqueous solution (As Ti aqueous solution of 14.82g/100 ml concentration) were done, each 90.84g, 25.71g and 339.0 ml measured weight, next, with method which is similar to Working Example I, the perovskite compound ( $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ) was acquired. specific surface area of this perovskite compound was 25.3  $\text{m}^2/\text{g}$ . Water 100g adding to blend of perovskite compound 10g and silica-alumina (tradename "COK-84") 100g of Japan アロ di jp11 supplied which it acquires in this way, obtaining the slurry, next applying to honeycomb which is similar to Working Example 1 and bearing catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-6) of the honeycomb shape of 1.25 mm pitch. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.098g.

#### Working Example 7

<Manufacturing perovskite compound> Ethanol solution of white water Kagaku Kogyo KK make  $\text{La}$  ethoxide (As  $\text{La}_2\text{O}_3$  solution of 73 g/l concentration), ethanol solution of  $\text{Ba}$  ethoxide of the same company make (As  $\text{BaO}$  solution of 79 g/l concentration), ethanol solution of same company make  $\text{Ni}$  ethoxide (As  $\text{NiO}$  solution of 67 g/l concentration), each 100.0 ml, the 21.74 ml, 49.95 ml and 9.22 ml measured weight doing ethanol solution (As  $\text{CoO}$  solution of 91 g/l concentration) of  $\text{Co}$  ethoxide, while mixing, satisfactory agitating it dripped aqueous ammonia of 1 wt% gradually and hydrolysis did. Next, while uniform mixing doing this, evaporating and drying to solid doing, 3 hours calcining with 600 °C, it acquired perovskite compound ( $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ). specific surface area of this perovskite compound was 36.9  $\text{m}^2/\text{g}$ .

<Manufacturing SAP O-34> While to water 129.6g, agitating until at a time trace it addsthe aluminum isopropoxide 90.7g which it shatters finely, becomes uniform it agitatedmixed. Until it drips 85 % phosphoric acid aqueous solution 51.3g to this mixed solution, becomes uniform after agitating mixing, furthermore it agitated mixed to 50 % silica sol 16.0g addingand satisfactory. Next, it agitated mixed to satisfactory including tetraethyl ammonium hydroxide 81.6g. You inserted this blend, in autoclave, with 200 °C after 24 hours churning reacting, it filtered separated product, furthermore the water wash, after

中で焼成してS A P O - 3 4を得た。このS A P O - 3 4は、S i、A l、Pをそれぞれ9. 5、1 8. 0、1 9. 0重量%含有する組成のものであった。このようにして得たペロブスカイト化合物25 gと、100 gのS A P O - 3 4との混合物に、水100 gを加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1. 25 mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A - 7)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1 c c当たり0. 138 gであった。

#### 実施例8

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、各々101. 05 g、74. 08 g、135. 83 g、33. 60 gを秤量して混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、21. 6  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。このようにして得たペロブスカイト化合物30 gと、住友化学社製のγ-アルミナ100 gとの混合物に、水100 g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1. 25 mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A - 8)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1 c c当たり0. 098 gであった。

#### 実施例9

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を、各々202. 10 g、28. 41 g、135. 83 g、28. 19 gを秤量して混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、17. 3  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。このようにして得たペロブスカイト化合物30 gと、住友化学社製のγ-アルミナ100 gとの混合物に、水100 g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1. 25 mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A - 9)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1 c c当たり0. 083 gであった。

#### 実施例10

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を、各々202. 10 g、19. 82 g、135. 83 g、69. 87 gを秤量して混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化

drying, with 500 °C you calcined in 3 hours air and acquired SAP O - 34. This SAP O - 34 was something of composition which 9.5, 18.0, 19.0 weight% contains the Si, Al and P respectively. In blend of perovskite compound 25g and SAP O - 34 of 100g which it acquires in this way, obtaining slurry including water 100g, next applying to honeycomb which is similar to Working Example 1 and bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A - 7) of honeycomb shape of the 1.25 mm pitch. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.138g.

#### Working Example 8

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , each 101.05g, measured weight doing 74.08g, 135.83g and 33.60g, it mixed, with method which is similar to Working Example 1, it acquired perovskite compound ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ). specific surface area of this perovskite compound was 21.6  $\text{m}^2/\text{g}$ . Water 100g adding to blend of perovskite compound 30g and - alumina 100g of the Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) supplied which it acquires in this way, obtaining slurry, next applying to honeycomb which is similar to Working Example 1 and bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A - 8) of honeycomb shape of the 1.25 mm pitch. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.098g.

#### Working Example 9

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , each 202.10g, measured weight doing 28.41g, 135.83g and 28.19g, it mixed, with method which is similar to Working Example 1, it acquired perovskite compound ( $\text{La}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ ). specific surface area of this perovskite compound was 17.3  $\text{m}^2/\text{g}$ . Water 100g adding to blend of perovskite compound 30g and - alumina 100g of the Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) supplied which it acquires in this way, obtaining slurry, next applying to honeycomb which is similar to Working Example 1 and bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A - 9) of honeycomb shape of the 1.25 mm pitch. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.083g.

#### Working Example 10

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , each 202.10g, measured weight doing 19.82g, 135.83g and 69.87g, it mixed, with method which is similar to Working Example 1, it acquired perovskite compound ( $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ ). specific surface area of this perovskite compound was 17.3  $\text{m}^2/\text{g}$ . Water 100g adding to blend of

合物の比表面積は、17.3m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のヤーアルミナ100gとの混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-10)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.097gであった。

### 実施例11

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を、各々101.05g、74.08g、135.83g、27.79gを秤量して混合し、実施例1と同様の方法にて、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、20.3m<sup>2</sup>/gであった。

＜ALPO-5の調製＞85%磷酸69.2gと水178gとの混合物に、擬ベーマイト粉末(アルミナ67%、酢酸9.5%を含むもの)45.8gを少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この液に、トリプロピルアミン43.8gを加え、均一になるまで攪拌混合した。この混合物をオートクレーブに仕込み、150°Cで70時間攪拌反応させた後、生成物を濾過分離し、水洗、乾燥した後、500°Cで3時間空気中で焼成してALPO-5を得た。このALPO-5は、Al、Pをそれぞれ18.0、22.0重量%含有する組成のものであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、100gのALPO-5との混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-11)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.104gであった。

### 実施例12

＜ペロブスカイト化合物の調製＞La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、NbCl<sub>5</sub>(塩酸水溶液、Nbとして50g/l濃度の溶液)を、各々101.05g、74.08g、135.83g、216.81ml秤量して混合し、以下実施例1とにして、ペロブスカイト化合物(La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、18.9m<sup>2</sup>/gであった。

＜MAPO-5の調製＞酢酸第一マンガン4.9gと酢酸第二銅4.1gとを水129gに溶解した液に攪拌しながら細かく碎いたアルミニウムイソプロピキシド56.3gを少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。

perovskite compound 30g and -alumina 100g of the Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) supplied which it acquires in this way, obtaining slurry, next applying to honeycomb which is similar to Working Example 1 and bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-10) of honeycomb shape of the 1.25 mm pitch. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.097g.

### Working Example 11

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, each 101.05g, measured weight doing 74.08g, 135.83g and 27.79g, it mixed, with method which is similar to Working Example 1, it acquired perovskite compound (La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>). specific surface area of this perovskite compound was 20.3 m<sup>2</sup>/g.

＜Manufacturing ALPO-5＞ Until at a time trace it adds coagulated boehmite powder (Those which include alumina 67% and acetic acid 9.5%.) 45.8g to blend of the 85% phosphoric acid 69.2g and water 178g, becomes uniform it agitated mixed. Until in this liquid, it becomes uniform including tripropyl amine 43.8g, it agitated mixed. You inserted this blend in autoclave, with 150°C after 70 hour churning reacting, it filtered separated product, water wash, after drying, with 500°C you calcined in 3 hours air and acquired the ALPO-5. This ALPO-5, Al and P respective 18.0, 22.0 weight % was something of composition which is contained. Water 100g adding to blend of perovskite compound 30g and ALPO-5 of the 100g which it acquires in this way, obtaining slurry, next applying to honeycomb which is similar to Working Example 1 and bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-11) of honeycomb shape of the 1.25 mm pitch. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.104g.

### Working Example 12

＜Manufacturing perovskite compound＞ Each 101.05g, 74.08g, 135.83g and 216.81 ml measured weight doing La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, the Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and NbCl<sub>5</sub> (As hydrochloric acid solution and Nb solution of 50 g/l concentration), it mixed, it acquired perovskite compound (La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>) to the Working Example 1 below. specific surface area of this perovskite compound was 18.9 m<sup>2</sup>/g.

＜Manufacturing MAPO-5＞ While agitating to liquid which melts with acetic acid first manganese 4.9g and cupric acetate 4.1g in water 129g until at a time trace it adds aluminum isopropylidide 56.3g which it shatters finely, becomes uniform it

この液に、85%磷酸55.4g、ジエチルエタノールアミン56.3g、水55.5gの混合液を攪拌しながら少量ずつ加え、均一になるまで攪拌混合した。この液をオートクレーブに仕込み、200°Cで25時間反応させた後、生成物を濾過分離し、水洗、乾燥した後、500°Cで3時間空気中で焼成してMAPO-5を得た。このMAPO-5は、Al、P、Mn、Cuをそれぞれ19.0、19.0、2.8、4.4重量%含有する組成のものであった。このようにして得たペロブスカイト化合物25gと、100gのMAPO-5との混合物に、水100g加えてスラリーを得、次いで実施例1と同様のハニカムに塗布して触媒を担持させ、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル(A-12)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.116gであった。

#### 実施例13

実施例1において、活性酸化チタンに代えて水酸化ジルコニウムを600°Cで3時間焼成して得たZrO<sub>2</sub>(比表面積: 148.3 m<sup>2</sup>/g)を用いたこと以外は実施例1と同様にして試作サンプル(A-13)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.139gであった。

#### 実施例14

〈ペロブスカイト化合物の調製〉La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co(Ac)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを、各々88.07g、10.76g、50.66g秤量し、500mlの水に溶かした。121g/lのNaOH水溶液を充分に攪拌しながら滴下して、液のpHを10とした。中和反応終了後、18時間攪拌を続け熟成を行った。その後、濾過、水洗、リパルブを、濾過水の導電率がリパルブ用水のそれとほぼ同じになるまで繰り返した後、濾過ケーキを120°Cで18時間乾燥した。この乾燥物を粉碎し、この粉碎物にシュウ酸バナジル溶液(Vとして100g/l濃度の水溶液)25.90mlを加え充分混練した御蒸発乾固し、120°Cで18時間乾燥し、次いで850°Cで3時間焼成してペロブスカイト化合物(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、12.8 m<sup>2</sup>/gであった。〈シリカジルコニアの調製〉

日産化学社製のシリカジルO型(SiO<sub>2</sub>として20重量%濃度のもの)と塩化ジルコニウム(ZrCl<sub>4</sub>)を各々100.0g、97.20g秤量し攪拌しながら充分混合し、水にて総量を500mlとした。この液に、121g/lのNaOH水溶液を滴下し、pHを10とした。中和反応終了後、18時間攪拌を続け、その後濾

agitated mixed. While to this liquid, agitating mixed solution of 85% phosphoric acid 55.4g, diethyl ethanolamine 56.3g and the water 55.5g, until each trace it adds, becomes uniform it agitated mixed. You inserted this liquid in autoclave, with 200°C after 25 hours reacting, it filtered separated product, water wash, after drying with 500°C you calcined in 3 hours air and acquired MAPO-5. This MAPO-5, Al, P, Mn and Cu the respective 19.0, 19.0, 2.8 and 4.4 wt% was something of composition which is contained. Water 100g adding to blend of perovskite compound 25g and MAPO-5 of the 100g which it acquires in this way, obtaining slurry, next applying to honeycomb which is similar to Working Example 1 and bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-12) of honeycomb shape of the 1.25 mm pitch, coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.116g.

#### Working Example 13

In Working Example 1, replacing to activity titanium dioxide, 3 hours calcining zirconium hydroxide with 600°C, other than thing which uses ZrO<sub>2</sub> (specific surface area: 148.3 m<sup>2</sup>/g) which it acquires it acquired trial manufacture sample (A-13) with as similar to the Working Example 1. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.139g.

#### Working Example 14

〈Manufacturing perovskite compound〉 Each 88.07g, 10.76g and 50.66g measured weight it did La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 6 H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and the Co(Ac)<sub>2</sub> \* 4 H<sub>2</sub>O, melted in water of 500 ml. While agitating NaOH aqueous solution of 121 g/l to satisfactory, dripping, it designated pH of liquid as 10. After neutralization reaction ending, it continued 18-hour churning and matured. Until after that, filtration and water wash, jp9 pas jp11 Bu, electrical conductivity of filtered water almost becomes same as that of jp9 pas jp11 Bu service water, after repeating, filter cake 18-hour was dried with 120°C. powder fragment it did this dried matter, satisfactory evaporating and drying to solid which was kneaded it did in this milled product including vanadyl oxalate solution (As V aqueous solution of 100 g/l concentration) 25.90 ml, 18-hour dried with the 120°C, 3 hours calcined next with 850°C and acquired the perovskite compound (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>). specific surface area of this perovskite compound was 12.8 m<sup>2</sup>/g. <silica manufacturing - zirconia

While silica sol O type of Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) supplied (As SiO<sub>2</sub> those of 20 weight% concentration.) with each 100.0g, 97.20g measured weight doing the zirconium chloride (ZrCl<sub>4</sub>) and agitating satisfactory it mixed, designated total weight as the 500 ml with water. NaOH aqueous solution of 121 g/l was dripped to this liquid, pH

過、水洗、リバルブを繰り返して濾過ケーキを得、この濾過ケーキを120°Cで18時間乾燥し、3時間焼成した。得られた焼成物の比表面積は、297m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得られたペロブスカイト化合物30gと、上記焼成物100gとの混合物に、水100gを加え、遊星ミルにて30分間乾粉碎混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmピッチのコーチュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-14)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.127gであった。

### 実施例15

<ペロブスカイト化合物の調製>実施例14において、シュウ酸バナジル水溶液に代えてモリブデン酸アンモニウムのアンモニア性水溶液(MoO<sub>2</sub>として25g/1濃度の水溶液)260.22mlを加えたこと以外は実施例14と同様にしてペロブスカイト化合物(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。

<Zr-モルデナイトの調製>日本化学社製のNaモルデナイト(NM-100P)100gを硝酸ジルコニル水溶液(ZrO<sub>2</sub>として100g/1濃度のもの)に浸漬し攪拌しながら70°Cに1時間保持し、NaをZrとイオン交換させた。濾過、水洗して得たゼオライトケーキを乾燥後650°Cで4時間焼成した。このゼオライト(Zr-モルデナイト)のZrの含有量は、3.3重量%であり、また比表面積は391m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、Zr-モルデナイト100gとの混合物に、水を100g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25mmピッチのコーチュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-15)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.135gであった。

### 実施例16

実施例14において、シュウ酸バナジル水溶液に代えてメタタングステン酸アンモニウム水溶液(WO<sub>3</sub>として50重量%の水溶液)23.58gを加えたこと以外は実施例14と同様にしてペロブスカイト化合物(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、13.6m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30gと、住友化学社製のγ-アルミナ(商品名「A-1

was designated as 10. After neutralization reaction ending, it continued 18-hour churning, after that filtration and water wash, jp9 pas jp11 Bu obtained filtercake over again, 18-hour dried this filtercake with 120°C, 3 hours calcined. specific surface area of calcined product which is acquired was 297 m<sup>2</sup>/g. 30 min dry powder 碎 it mixed to blend of perovskite compound 30g and the above-mentioned calcined product 100g which it acquires in this way, with planetary mill including water 100g, furthermore viscosity manufactured with the water and acquired slurry for wash coating. Applying this slurry to honeycomb of cordierite supplied of 1.25 mm pitch, bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-14). coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.127g.

### Working Example 15

<Manufacturing perovskite compound> In Working Example 14, replacing to vanadyl oxalate aqueous solution, other than thing which addsthe ammonia aqueous solution (As Mo O<sub>2</sub> aqueous solution of 25 g/l concentration) 260.22 ml of ammonium molybdate it acquired perovskite compound (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>) with as similar to Working Example 14.

<Manufacturing Zr - mordenite (DANA 77.1.6.1)> While soaking Na mordenite (DANA 77.1.6.1) (NM - 100P) 100g of Japan chemistry supplied in zirconium nitrate aqueous solution (As ZrO<sub>2</sub> those of 100 g/l concentration. ) and agitating the 1 hour you kept in 70 °C, Zr and ion exchange did Na. Filtration and water wash doing, after drying 4 hours it calcined the zeolite cake which it acquires with 650 °C. content of Zr of this zeolite (Zr - mordenite (DANA 77.1.6.1)) was 3.3 wt%, in addition the specific surface area was 391 m<sup>2</sup>/g. 100g it added water to mixture of perovskite compound 30g and Zr - mordenite (DANA 77.1.6.1) 100g which it acquires in this way, 30 min powder fragment mixed with planetary mill, furthermore viscosity manufactured with water and acquired the slurry for wash coating. Applying this slurry to honeycomb of cordierite supplied of 1.25 mm pitch, bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-15). coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.135g.

### Working Example 16

In Working Example 14, replacing to vanadyl oxalate aqueous solution, other than thing which addsthe ammonium metatungstate aqueous solution (As WO<sub>3</sub> aqueous solution of 50 weight%) 23.58g it acquired perovskite compound (La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>) with as similar to Working Example 14. specific surface area of this perovskite compound was 13.6 m<sup>2</sup>/g. 100g it added water to blend of perovskite compound 30g and - alumina (tradename "A-11") 100g of

1J) 100 gとの混合物に、水を100 g加え、遊星ミルにて30分乾粉碎混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25 mmピッチのコーデュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-16)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.135 gであった。

### 実施例17

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を各々173.20 g、126.98 g、276.48 g、25.90 gを秤量し1000 mlの水に溶かした。この水液に、121 g/lのNaOH水溶液攪拌しながら滴下し、pHを10とした。加水分解反応終了後、18時間攪拌を続けた。以下実施例1と同様にして、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、27.6 m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30 gと、住友化学社製のヤーアルミナ(商品名「A-11」)100 gとの混合物に、水を100 g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25 mmピッチのコーデュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-17)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.123 gであった。

### 実施例18

実施例17において、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に代えて $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を16.25 gを用いたこと以外は実施例17と同様の方法にして、ペロブスカイト化合物( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ )を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、29.6 m<sup>2</sup>/gであった。このようにして得たペロブスカイト化合物30 gと、住友化学社製のヤーアルミナ(商品名「A-11」)100 gとの混合物に、水を100 g加え、遊星ミルにて30分間粉碎混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを1.25 mmピッチのコーデュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル(A-18)を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.129 gであった。

### 実施例19

実施例17において、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に代えて $\text{PdCl}_2$ を8.67 gを用いたこと以外は実施例1

Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) supplied which it acquires in this way, 30 min dry powder mixed with planetary mill, furthermore viscosity manufactured with the water and acquired slurry for wash coating. Applying this slurry to honeycomb of cordierite supplied of 1.25 mm pitch, bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-16). coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.135g.

### Working Example 17

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  each 173.20g, measured weight it did 126.98g, 276.48g and 25.90g and melted in water of the 1000 ml. While to this water liquid, NaOH aqueous solution of 121 g/l agitating it dripped, designated pH as 10. After hydrolysis reaction ending, 18-hour churning was continued. To similar to Working Example 1 below, perovskite compound ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$ ) was acquired. specific surface area of this perovskite compound was 27.6 m<sup>2</sup>/g. 100g it added water to blend of perovskite compound 30g and - alumina (tradename "A-11") 100g of Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) supplied which it acquires in this way, 30 min powder fragment mixed with planetary mill, furthermore viscosity manufactured with water and acquired slurry for wash coating. Applying this slurry to honeycomb of cordierite supplied of 1.25 mm pitch, bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-17). coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.123g.

### Working Example 18

In Working Example 17, replacing to  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  other than thing which uses 16.25g it acquired perovskite compound ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ ) with as method which is similar to Working Example 17. specific surface area of this perovskite compound was 29.6 m<sup>2</sup>/g. 100g it added water to blend of perovskite compound 30g and - alumina (tradename "A-11") 100g of Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) supplied which it acquires in this way, 30 min powder fragment mixed with planetary mill, furthermore viscosity manufactured with water and acquired slurry for wash coating. Applying this slurry to honeycomb of cordierite supplied of 1.25 mm pitch, bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-18). coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.129g.

### Working Example 19

In Working Example 17, replacing to  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdCl}_2$  other than thing which uses 8.67g it acquired perovskite

7と同様にして、ペロブスカイト化合物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $28.5\text{ m}^2/\text{g}$  であった。このようにして得たペロブスカイト化合物 30 g と、住友化学社製の  $\gamma$ -アルミナ（商品名「A-11」）100 g との混合物に、水を 100 g 加え、遊星ミルにて 30 分間粉碎混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを 1.25 mm ピッチのコーチュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル（A-19）を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.122 g であった。

#### 実施例 2 0

実施例 17において、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  に代えて  $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を 16.15 g を用いたこと以外は実施例 17 と同様にしてペロブスカイト化合物 ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ ) を得た。このペロブスカイト化合物の比表面積は、 $25.3\text{ m}^2/\text{g}$  であった。このようにして得たペロブスカイト化合物 30 g と、住友化学社製の  $\gamma$ -アルミナ（商品名「A-11」）100 g との混合物に、水を 100 g 加え、遊星ミルにて 30 分間粉碎混合し、さらに水で粘度調製してウォッシュコート用スラリーを得た。このスラリーを 1.25 mm ピッチのコーチュライト社製のハニカムに塗布して触媒を担持させ、試作サンプル（A-20）を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム 1 cc あたり 0.129 g であった。

#### 実施例 2 1

実施例 3において、ペロブスカイト化合物 ( $\text{LaCoO}_3$ ) と、日本化学社製の H 型モルデナイト（商品名「HM-23」）とを、各々 1 g、100 g 使用したこと以外は実施例 3 と同様にして、1.25 mm ピッチのハニカム形状の試作サンプル（A-21）を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.929 g であった。

#### 実施例 2 2

実施例 3において、ペロブスカイト化合物 ( $\text{LaCoO}_3$ ) と、日本化学社製の H 型モルデナイト（商品名「HM-23」）とを、各々 10 g、100 g 使用したこと以外は実施例 3 と同様にして、1.25 mm ピッチのハニカム形状の試作サンプル（A-21）を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム 1 cc 当たり 0.948 g であった。

#### 実施例 2 3

compound ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ ) with as similar to the Working Example 17. specific surface area of this perovskite compound was  $28.5\text{ m}^2/\text{g}$ . 100g it added water to blend of perovskite compound 30g and  $\gamma$ -alumina (tradename "A-11") 100g of Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) supplied which it acquires in this way, 30 min powder fragment mixed with planetary mill, furthermore viscosity manufactured with water and acquired slurry for wash coating. Applying this slurry to honeycomb of cordierite supplied of 1.25 mm pitch, bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-19). coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.122g.

#### Working Example 2 0

In Working Example 17, replacing to  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  other than thing which uses 16.15g it acquired perovskite compound ( $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ ) with as similar to the Working Example 17. specific surface area of this perovskite compound was  $25.3\text{ m}^2/\text{g}$ . 100g it added water to blend of perovskite compound 30g and  $\gamma$ -alumina (tradename "A-11") 100g of Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) supplied which it acquires in this way, 30 min powder fragment mixed with planetary mill, furthermore viscosity manufactured with water and acquired slurry for wash coating. Applying this slurry to honeycomb of cordierite supplied of 1.25 mm pitch, bearing the catalyst, it acquired trial manufacture sample (A-20). coating amount of slurry of this time per honeycomb 1 cc was 0.129g.

#### Working Example 2 1

In Working Example 3, other than perovskite compound ( $\text{LaCoO}_3$ ) and H form mordenite (DANA 77.1.6.1) of Japan chemistry supplied (tradename "HM-23") with each 1g, 100g you use densely, trial manufacture sample (A-21) of the honeycomb shape of 1.25 mm pitch was acquired with as similar to Working Example 3. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.929g.

#### Working Example 2 2

In Working Example 3, perovskite compound ( $\text{LaCoO}_3$ ) and H form mordenite (DANA 77.1.6.1) of Japan chemistry supplied (tradename "HM-23") with each 10g, 100g other than thing which is used trial manufacture sample (A-21) of honeycomb shape of 1.25 mm pitch was acquired with as similar to Working Example 3. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.948g.

#### Working Example 2 3

実施例3において、ペロブスカイト化合物（La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>6</sub>）と、日本化学社製のH型モルデナイト（商品名「HM-23」）とを、各々50g、100g使用したこと以外は実施例3と同様にして、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル（A-23）を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.109gであった。

#### 実施例24

実施例3において、ペロブスカイト化合物（La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>6</sub>）と、日本化学社製のH型モルデナイト（商品名「HM-23」）とを、各々50g、100g使用したこと以外は実施例3と同様にして、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル（A-24）を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.122gであった。

#### 実施例25

組成式：Na<sub>x</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·(SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>]·ZH<sub>2</sub>Oで表されるナトリウム型モルデナイトの市販品（日本モービル社製、商品名「ZSM-5」、Y/X-35）100gを0.025モル/1のTiOSO<sub>4</sub>水溶液1リットル中に浸漬し、充分に攪拌した。これをオートクレーブ中にて攪拌しながら100°C／時の昇温速度で昇温して125°Cに1時間保持し、TiOSO<sub>4</sub>を加水分解させて、NaをTiでイオン交換した後、ろ別、水洗してゼオライトのケーキを得た。次いで、このケーキを乾燥した後、650°Cで4時間焼成してゼオライトを得た。このゼオライト中のTiの含有量はTiO<sub>2</sub>として、2.4重量%であった。このようにして得たTi-ZSM-5をH型モルデナイトに代えて用いたこと以外は実施例3と同様にして、1.25mmピッチのハニカム形状の試作サンプル（A-25）を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.110gであった。

#### 比較例1

実施例1において、活性酸化チタンを使用せず、ペロブスカイト化合物（La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>）だけを用いてウォッシュコート用スラリーを得、その他は実施例1と同様にして、1.25mmピッチのハニカム形状の比較サンプル（B-1）を得た。このときのスラリーの塗布量は、ハニカム1cc当たり0.132gであった。

#### (2) 評価試験

上記サンプル（A-1）～（A-25）並びに比較サンプル（B-1）について、下記の試験条件でA/Fを14.0～40の範囲を変化させることにより窒素酸化物

In Working Example 3, perovskite compound (La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) and H form mordenite (DANA 77.1.6.1) of Japan chemistry supplied (tradename "HM-23") with, each 50g, 100g other than thing which is used trial manufacture sample (A-23) of honeycomb shape of 1.25 mm pitch was acquired with as similar to Working Example 3. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.109g

#### Working Example 24

In Working Example 3, perovskite compound (La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) and H form mordenite (DANA 77.1.6.1) of Japan chemistry supplied (tradename "HM-23") with, each 50g, 100g other than thing which is used trial manufacture sample (A-24) of honeycomb shape of 1.25 mm pitch was acquired with as similar to Working Example 3. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.122g

#### Working Example 25

Composition formula : It soaked commercial product (Japan Mobil Corp. make and tradename "ZSM-5", Y/X-35) 100g of sodium type mordenite which is displayed with the Na<sub>x</sub>((AlO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·(SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>)·ZH<sub>2</sub>O in TiOSO<sub>4</sub> aqueous solution 1 liter of 0.025 mole/liter, agitated to the satisfactory. While agitating this in autoclave, temperature rise doing with heating rate of the 100°C/hr, 1 hour keeping in 125°C, hydrolysis doing TiOSO<sub>4</sub>, the ion exchange after doing, filtration and water wash doing Nawi with Ti it acquired cake of zeolite. Next, after drying this cake, 4 hours calcining with 650°C, it acquired zeolite. content of Ti in this zeolite was 2.4 wt% as TiO<sub>2</sub>. Replacing Ti-ZSM-5 which it acquires in this way to H form mordenite (DANA 77.1.6.1), other than thing which it uses it acquired trial manufacture sample (A-25) of honeycomb shape of 1.25 mm pitch with as similar to Working Example 3. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.110g.

#### Comparative Example 1

In Working Example 1, activity titanium dioxide was not used, slurry for wash coating was obtained making use of just perovskite compound (La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>), other things Comparative Sample (B-1) of the honeycomb shape of 1.25 mm pitch was acquired with as similar to Working Example 1. coating amount of slurry of this time was honeycomb per cc 0.132g.

#### (2) Test

Purification test of nitrogen oxide CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> content gas was done concerning above-mentioned sample (A-1) to (A-25) and Comparative Sample (B-1), A/F range of the 14.0 to 40 by

COおよびC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>含有ガスの浄化試験を行った。

changing with below-mentioned test condition.

## (試験条件)

## ( test condition )

|                               |    |                              |                               |    |                                      |
|-------------------------------|----|------------------------------|-------------------------------|----|--------------------------------------|
| (1) ガス組成                      | NO | 1 0 0 0 p p m                | (1) Gas composition           | NO | 1000 ppm                             |
| CO                            |    | 1 %                          | CO                            |    | 1 %                                  |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> |    | 1 0 0 0 p p m                | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> |    | 1000 ppm                             |
| CO <sub>2</sub>               |    | 1 0 %                        | CO <sub>2</sub>               |    | 10 %                                 |
| A/F                           |    | 1 4 ~ 4 0                    | A/F                           |    | 14 to 40                             |
| (2) 空間速度                      |    | 1 0 0 0 0 1 / H r            | (2) Space velocity            |    | 10000 1 / hr                         |
| (3) 反応温度<br>、又は600°C          |    | 3 0 0 °C, 4 0 0 °C, 5 0 0 °C | (3) Reaction temperature      |    | 300 °C, 400 °C, 500 °C, or<br>600 °C |

結果を表1～表3に示す。

Result is shown in Table 1 to Table 3.

表 1

反応温度300℃

|      | A/F  |    |    |      |    |    |      |    |    |
|------|------|----|----|------|----|----|------|----|----|
|      | 14.6 |    |    | 20.0 |    |    | 40.0 |    |    |
|      | NO   | HC | CO | NO   | HC | CO | NO   | HC | CO |
| A-1  | 72   | 99 | 93 | 89   | 99 | 99 | 77   | 99 | 99 |
| A-2  | 65   | 98 | 90 | 84   | 99 | 99 | 73   | 99 | 99 |
| A-3  | 59   | 95 | 88 | 83   | 99 | 95 | 76   | 99 | 97 |
| A-4  | 74   | 99 | 93 | 92   | 99 | 99 | 81   | 99 | 99 |
| A-5  | 69   | 97 | 87 | 84   | 98 | 99 | 73   | 99 | 99 |
| A-6  | 65   | 98 | 89 | 85   | 99 | 99 | 75   | 99 | 99 |
| A-7  | 84   | 99 | 99 | 95   | 99 | 99 | 87   | 99 | 99 |
| A-8  | 74   | 97 | 96 | 86   | 99 | 99 | 76   | 99 | 99 |
| A-9  | 71   | 95 | 90 | 86   | 98 | 93 | 78   | 99 | 98 |
| A-10 | 79   | 99 | 93 | 73   | 99 | 99 | 65   | 99 | 99 |
| A-11 | 68   | 98 | 95 | 81   | 99 | 98 | 72   | 99 | 99 |
| A-12 | 65   | 98 | 92 | 84   | 99 | 99 | 75   | 99 | 99 |
| A-13 | 70   | 99 | 95 | 92   | 99 | 99 | 81   | 99 | 99 |

(表1つづき)

|      | 14.6 |    |    | 20.0 |    |    | 40.0 |    |    |
|------|------|----|----|------|----|----|------|----|----|
|      | NO   | HC | CO | NO   | HC | CO | NO   | HC | CO |
| A-14 | 62   | 97 | 88 | 80   | 97 | 91 | 73   | 98 | 95 |
| A-15 | 55   | 93 | 81 | 79   | 95 | 90 | 73   | 97 | 95 |
| A-16 | 58   | 95 | 84 | 79   | 97 | 93 | 75   | 98 | 95 |
| A-17 | 78   | 99 | 99 | 85   | 99 | 99 | 79   | 99 | 99 |
| A-18 | 74   | 99 | 99 | 81   | 99 | 99 | 70   | 99 | 99 |
| A-19 | 75   | 99 | 99 | 82   | 99 | 99 | 73   | 99 | 99 |
| A-20 | 79   | 99 | 99 | 87   | 99 | 99 | 81   | 99 | 99 |
| A-21 | 49   | 63 | 55 | 56   | 71 | 62 | 45   | 74 | 68 |
| A-22 | 75   | 98 | 92 | 70   | 99 | 98 | 61   | 99 | 99 |
| A-23 | 79   | 99 | 93 | 73   | 99 | 99 | 65   | 99 | 99 |
| A-24 | 82   | 99 | 99 | 65   | 99 | 99 | 58   | 99 | 99 |
| A-25 | 61   | 97 | 90 | 85   | 99 | 98 | 78   | 99 | 99 |
| B-1  | 70   | 99 | 92 | 4    | 99 | 99 | 0    | 99 | 99 |

## 表 2

A/F = 2.0における温度特性

触媒 A-4

| 300°C |    |    | 400°C |    |    | 500°C |    |    | 600°C |    |    |
|-------|----|----|-------|----|----|-------|----|----|-------|----|----|
| NO    | HC | CO |
| 92    | 99 | 99 | 90    | 99 | 99 | 75    | 99 | 99 | 48    | 99 | 99 |

表1～表2より、本発明に係る触媒〔試作サンプル（A-1）～（A-25）〕は、いずれも窒素酸化物、CO及びC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の浄化率が高いのに対して、比較触媒〔比

From Table 1 to Table 2, as for catalyst (trial manufacture sample (A-1) to (A-25)) which relates to this invention, in each case as for comparative catalyst (Comparative Sample (B-1)

較サンプル (B-1) および (B-2) ] は、総じてその浄化率が低い事がわかる。

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係る三元触媒は、広いA/Fの範囲において排ガス中の窒素酸化物CO、および炭化水素を効率良く浄化することができるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

and (B-2)), understands vis-a-vis cleaning ratio of nitrogen oxide, CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> being high, that cleaning ratio of generally is low.

[Effects of the Invention] As above explained in detail, nitrogen oxide CO, and hydrocarbon in exhaust gas it can purify three-way catalyst which relates to this invention, to be efficient in the range of wide A/F such as, this invention has peculiar effect which is superior.